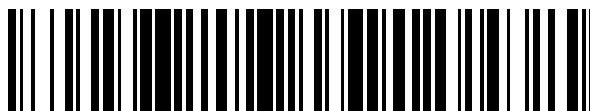


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 371**

51 Int. Cl.:

C05G 3/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2015** **E 15173134 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018** **EP 3109223**

54 Título: **Mezcla para el tratamiento de fertilizantes con contenido en urea**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2018

73 Titular/es:

EUROCHEM AGRO GMBH (100.0%)
Reichskanzler-Müller-Str. 23
68165 Mannheim, DE

72 Inventor/es:

PETERS, NILS y
MANNHEIM, THOMAS

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 691 371 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezcla para el tratamiento de fertilizantes con contenido en urea

La invención se refiere a una mezcla sinérgica a base de inhibidor de la ureasa e inhibidor de la nitrificación para el tratamiento de fertilizantes con contenido en urea, en particular con efecto inhibidor de ureasa mejorado, a su uso, así como a fertilizantes con contenido en urea que contienen esta mezcla.

En todo el mundo, la cantidad predominante y de continuo crecimiento del nitrógeno utilizado para el abono se emplea en forma de urea o bien de fertilizantes con contenido en urea. Sin embargo, la urea propiamente dicha es una forma de nitrógeno no absorbida o apenas absorbida, dado que es hidrolizada de forma relativamente rápida por la enzima ureasa presente de forma ubicua en el suelo para formar amoníaco y dióxido de carbono. En este caso, bajo determinadas circunstancias se emite a la atmósfera amoníaco gaseoso, el cual no se encuentra entonces ya más a disposición en el suelo para las plantas, con lo cual se reduce la eficiencia del abono.

Es conocido que el aprovechamiento del nitrógeno se puede mejorar en el caso de empleo de fertilizantes con contenido en urea al dispersar fertilizantes con contenido en urea junto con sustancias que pueden reducir o inhibir la disociación enzimática de urea (para una perspectiva general, véase Kiss, S. Simiháian, M. (2002) Improving Efficiency of Urea Fertilizers by Inhibition of Soil Urea Activity. ISBN 1-4020-0493-1, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda). A los inhibidores de ureasa conocidos más potentes pertenecen triamidas del ácido N-alquiltiofosfórico y triamidas del ácido N-alquiltiofosfórico que se describen, por ejemplo, en el documento EP 0 119 487.

También se pueden emplear mezclas de triamidas del ácido N-alquiltiofosfórico tales como triamida del ácido N-(n-butil)tiofosfórico (NBPT) y triamida del ácido N-(n-propil)tiofosfórico (NPPT).

Estos inhibidores de ureasa se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.530.714 y WO 2009/079994. Con el fin de que esta clase de compuestos pueda actuar como sustancia inhibidora de ureasa, debe tener lugar primeramente una transformación en la correspondiente forma oxo. A continuación, ésta reacciona con la ureasa y determina su inhibición.

Se aconseja añadir las sustancias inhibidoras de ureasa junto con la urea sobre o bien en el suelo, dado que de este modo se garantiza que la sustancia inhibidora junto con el fertilizante entre en contacto con el suelo. En este caso, la sustancia activa puede estar incorporada en la urea, por ejemplo al ser disuelta en la masa fundida antes de la granulación de la urea o de la elaboración de pellas. Un procedimiento de este tipo se describe, por ejemplo, en el documento US 5.532.265. Otra posibilidad consiste en aplicar la sustancia activa sobre el granulado de urea o bien las pellas, por ejemplo en forma de una solución.

Procedimientos correspondientes para la aplicación y disolventes adecuados se describen, por ejemplo, en el documento EP-A-1 820 788.

En el documento DE-A-10 2005 015 362 se describen productos de reacción a base de NBPT y pirazoles.

En el documento WO 2013/121384 se describe una mezcla para la reducción de las emisiones de gas hilarante y amoníaco del suelo que contiene nBTPT y/o nPTPT, ácido 2-(3,4-dimetil-pirazol)-succínico, derivados de stobilurina, urea y N-metilpirrolidona.

Misión de la presente invención es proporcionar una mezcla para el tratamiento de fertilizantes con contenido en urea que permita una combinación sinérgica de inhibición de la ureasa e inhibición de la nitrificación.

En la mezcla, la emisión de amoníaco adicional que habitualmente se presenta debe ser suprimida mediante un inhibidor de la nitrificación contenido.

En comparación con inhibidores de la ureasa e inhibidores de la nitrificación empleados por separado, ha de alcanzarse un efecto equiparable con menores cantidades de aplicación.

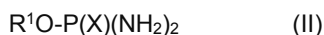
Pérdidas de nitrógeno del fertilizante con contenido en urea durante la aplicación deben evitarse mediante la mezcla de acuerdo con la invención.

Misión de la presente invención es, además, proporcionar una mezcla para el tratamiento de fertilizantes con contenido en urea, en particular para la inhibición de la ureasa, que después de la aplicación sobre fertilizantes con contenido en urea sea estable al almacenamiento a lo largo de un espacio de tiempo prolongado, pueda superar mejor el paso por diferentes etapas de distribución y proteja a la sustancia activa aplicada sobre urea frente a una descomposición o una pérdida. La mezcla no debe influir negativamente sobre la actividad de la sustancia activa.

El problema se resuelve de acuerdo con la invención mediante una mezcla para el tratamiento de fertilizantes con contenido en urea, que contiene

a) al menos una triamida del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (I) y/o diamida del ácido (tio)fosfórico de

la fórmula general (II)



con los significados

- 5 X oxígeno o azufre,
- R¹ y R², independientemente uno de otro, hidrógeno, 2-nitrofenilo, alquilo C₁₋₁₀, cicloalquilo C₃₋₁₀, heterocicloalquilo C₃₋₁₀, arilo C₆₋₁₀, heteroarilo C₆₋₁₀ o diaminocarbonilo, en cada caso sustituido o no sustituido, en donde R¹ y R², junto con el átomo de nitrógeno que les une, pueden formar también un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros, saturado o insaturado, que eventualmente puede contener también uno o dos heteroátomos adicionales, elegidos del grupo consistente en nitrógeno, oxígeno y azufre, como componente A,
- 10 b) ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)-succínico, que puede estar presente también en forma de sal, como componente B, en donde los componentes A y B están presentes en una relación ponderal en el intervalo de 1:1 a 1:6.

15 La invención se refiere, además, al uso de la mezcla como aditivo y agente de revestimiento para fertilizantes nitrogenados con contenido en urea.

La invención se refiere, además, al uso de la mezcla para reducir las pérdidas de nitrógeno en el caso de fertilizantes orgánicos, en pastos o durante el almacenamiento de abono (semi)líquido y para disminuir la carga de amoníaco en establos.

20 La invención se refiere, además, a un fertilizante con contenido en urea que contiene la mezcla de acuerdo con la invención en una cantidad tal que el contenido total de los componentes A y B, referido a la urea contenida, asciende a 0,001 hasta 0,5% en peso, preferiblemente a 0,02 hasta 0,4% en peso, en particular, a 0,08 hasta 0,25% en peso.

25 De acuerdo con la invención, se encontró que ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)-succínico (también denominado DMPSA o DMPBS) en mezcla con triamidas del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (I) y/o diamidas del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (II) proporciona mezclas sinérgicamente eficaces para el tratamiento de fertilizantes con contenido en urea.

30 Las cantidades de partida en cada caso habituales de inhibidor de la ureasa (componente A) e inhibidor de la nitrificación (componente B) pudieron disminuirse claramente conforme a la invención sin una pérdida de actividad digna de mención, de modo que la cantidad total de sustancia activa en la mezcla es solo aproximadamente la mitad que en el caso de una aplicación de las sustancias individuales.

Como se ha indicado precedentemente, la enzima ureasa hidroliza la urea de forma relativamente rápida para formar amoníaco y dióxido de carbono. Mediante el empleo de inhibidores de ureasa, este proceso puede demorarse o bien ralentizarse.

35 Inhibidores de la nitrificación impiden la transformación prematura de nitrógeno en fertilizantes en nitrato, el cual puede ser eliminado simplemente por lavado, por ejemplo, por el agua de lluvia y, con ello, se pierde de las plantas.

40 Inhibidores de la nitrificación típicos, tales como 3,4-dimetilpirazol o fosfato de 3,4-dimetilpirazol aumentan típicamente las emisiones de amoníaco de forma significativa de fertilizantes con contenido en urea, entre otros debido a que el valor del pH después de la hidrólisis permanece más tiempo en el intervalo básico. En el caso de los valores de pH incrementados, se da un potencial de emisión del amoníaco claramente más elevado que en el caso de valores de pH más bajos. La formación de N₂O y la eliminación por lavado de nitrato disminuyen ciertamente mediante el empleo de un inhibidor de la nitrificación, pero este efecto deseado se paga con emisiones de amoníaco incrementadas y, con ello, pérdida de nitrógeno a través del amoníaco.

Por lo tanto, ciertamente se emplea a menudo un inhibidor de la ureasa en fertilizantes con contenido en urea, pero no un inhibidor de la nitrificación.

45 Se encontró entonces, de acuerdo con la invención, que triamidas del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (I) o bien diamidas del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (II), en particular triamida del ácido N-(n-butyl)-tiofosfórico (NBPT) o triamida del ácido N-(n-propil)tiofosfórico (NPPT) suprimen o limitan la emisión de amoníaco a partir de urea y las emisiones adicionales de amoníaco en el caso del uso conjunto de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)-succínico como inhibidor de la nitrificación. Con ello, no solo se inhibe de manera suficiente la nitrificación mediante el inhibidor de la nitrificación empleado y se reducen fuertemente pérdidas de gas hilarante, sino también las pérdidas de amoníaco disminuyen fuertemente, de modo que la urea es estabilizada durante más tiempo.

Este efecto se manifiesta especialmente en el caso de emplear el inhibidor de la nitrificación de acuerdo con la

invención en combinación con los inhibidores de ureasa de acuerdo con la invención. La inhibición de la nitrificación y la inhibición de la ureasa se mantienen en este caso juntas con una cantidad de partida reducida de ambas sustancias activas.

5 Sin estar ligados a una teoría, el efecto de combinación puede basarse en el efecto retardado del inhibidor de la nitrificación, acoplado con la liberación retardada del nitrógeno de amonio. Ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)-succínico es soluble en agua y más polar que otros inhibidores de la nitrificación. Para una manifestación del efecto, típicamente en la tierra se ha disolver primeramente el enlace covalente para dar ácido succínico. El comienzo del efecto coincide con la liberación retardada del nitrógeno del amonio, de modo que el efecto inhibidor de la nitrificación y el efecto inhibidor de la ureasa permanecen entrelazados en el tiempo y se refuerzan mutuamente.

10 El empleo adicional de un compuesto amina como componente C, tal como se enseña en el documento WO 2009/079994, puede suprimirse de acuerdo con la invención, de modo que se puede ahorrar este componente. Sin embargo, de acuerdo con la invención, es posible utilizar conjuntamente el compuesto de amina del componente C. Sin estar ligados a una teoría, mediante el inhibidor de la nitrificación, que tiene un carácter ligeramente básico y es polar, se puede renunciar al empleo de este componente polar, de carácter básico.

15 Ensayos de rastreo con DMPSA y NBPT dieron como resultado que el inhibidor de la ureasa inhibe de manera suficiente, en los primeros días de la aplicación, la hidrólisis de urea, sin que el inhibidor de la nitrificación tenga un efecto nocivo sobre ello.

20 Una cantidad reducida en hasta un 70% (con respecto a una aplicación en la que el inhibidor de la nitrificación es el único aditivo) de inhibidor de la nitrificación es suficiente como para inhibir la nitrificación en el espacio de tiempo de aplicación global. El empleo del inhibidor de la ureasa ralentiza la liberación de amonio en los primeros días después de la aplicación.

25 Mientras que en el caso de un uso único, ya un tercio de la cantidad habitual del inhibidor de la nitrificación puede aumentar fuertemente las emisiones de amoníaco, este no es el caso en la combinación con NBPT. Por otra parte, ya un tercio de la cantidad habitual de aplicación de inhibidor de la nitrificación reduce drásticamente las emisiones de gas hilarante.

Como resultado, en el caso de la aplicación común del inhibidor de la nitrificación DMPSA con el inhibidor de la ureasa NBPT se conservan los efectos de los dos inhibidores y se refuerzan mutuamente, de modo que la cantidad total de empleo de ambas sustancias activas puede ser reducida a más de la mitad.

30 Frente a la cantidad habitual de empleo de las sustancias individuales en el caso del uso único, para DMPSA la cantidad se puede reducir en hasta 2/3 (p. ej., de 0,36% en peso a 0,12% en peso), en el caso de NBPT en hasta 1/3 (p. ej., de 0,06% en peso a 0,04% en peso), en cada caso referido a la urea. Dado que habitualmente DMPSA se emplea en una cantidad esencialmente mayor que NBPT, la fuerte disminución de su cantidad cae tanto más intensamente en peso.

35 Como componente A se emplea al menos una triamida del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (I) y/o una diamida del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (II). En este caso, se puede tratar de compuestos individuales, al igual que también de mezclas de dos o más de este tipo de compuestos. Por ejemplo, puede tratarse de mezclas tal como se describe en el documento EP-A-1 820 788.

Los radicales R^1 y R^2 pueden estar en cada caso no sustituidos o sustituidos, p. ej., mediante halógeno y/o nitro.

40 Ejemplos de grupos alquilo son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec.-butilo, terc.-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, terc.-pentilo, hexilo, 2-metilpentilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, isooctilo, nonilo, isononilo, decilo e isodecilo. Grupos cicloalquilo son, p. ej., ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo y ciclooctilo, grupos arilo son, p. ej., fenilo o naftilo o bien 2-nitrofenilo sustituido. Ejemplos de radicales heterocíclicos R_1R_2N - son grupos piperazinilo, morfolinilo, pirrolilo, pirazolilo, triazolilo, oxazolilo, tiazolilo e imidazolilo.

45 Compuestos de este tipo son conocidos como inhibidores de la ureasa, por ejemplo de los documentos EP 0 119 487, WO 00/58317 y EP 1 183 220.

Un ejemplo de compuestos de la fórmula (II) es fenilfosforodiamidato.

50 Se prefieren preparados que contengan triamida del ácido N-n-butiltiofosfórico (NBPT) como una o única de las sustancias activas (componente A). Si se utiliza conjuntamente otra sustancia activa, entonces se trata preferiblemente de un derivado elegido del grupo consistente en triamida del ácido N-ciclohexil-, N-pentil-, N-iso-butil- y N-propil-fosfórico y correspondientes triamidas del ácido tiofosfórico. Se prefieren particularmente aquellos preparados que contienen NBPT en cantidades de 40 a 95% en peso, de manera muy particularmente preferida de 60 a 80% en peso, en cada caso referidas a la cantidad total de sustancia activa del componente A.

De manera particularmente preferida, como componente A se emplea solo NBPT.

Triamidas del ácido tiofosfórico se convierten de manera conocida de forma relativamente fácil en las

correspondientes triamidas del ácido fosfórico. Dado que la humedad no puede ser excluida por completa por norma general, la triamida del ácido tiofosfórico y la correspondiente triamida del ácido fosfórico se presentan a menudo en mezcla entre sí. La expresión "triamida del ácido (tio)fosfórico" designa, por lo tanto, en este documento tanto las triamidas del ácido tiofosfórico o bien triamidas del ácido fosfórico puras como sus mezclas.

- 5 Particularmente preferidas son triamidas del ácido N-alquiltiofosfórico (con X = S y R2 = H) y triamidas del ácido N-alquifosfórico (con X = O y R2 = H).

La preparación de inhibidores de ureasa de este tipo puede tener lugar, p. ej., según métodos conocidos a partir de cloruro de tiofosforilo, aminas primarias o secundarias y amoníaco tal como se describe, por ejemplo, en el documento US 5.770.771. En este caso, en una primera etapa se hace reaccionar cloruro de tiofosforilo con un equivalente de una amina primaria o secundaria en presencia de una base y, a continuación, el producto se hace reaccionar con un exceso de amoníaco para dar el producto final.

Otros inhibidores de la ureasa adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos WO 00/61522, WO 00/58317, WO 02/083697, WO 01/87898, WO 2006/010389. En el caso de los compuestos allí descritos se trata, por ejemplo, de triamidas del ácido tiofosfórico, triamidas del ácido (tio)fosfórico heterocíclicamente sustituidas, triamidas del ácido N-(2-pirimidinil)(tio)fosfórico y triamidas del ácido N-fenilfosfórico.

En el documento EP-A-1 820 788 se describen, en particular, mezclas a base de triamida del ácido N-(n-butil)tiofosfórico y triamida del ácido N-(n-propil)tiofosfórico.

De acuerdo con la invención, estas mezclas se pueden emplear de manera particularmente preferida junto a las sustancias individuales.

20 Las triamidas del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (I) o bien diamidas del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (II), que se emplean como componente A, pueden ser sustancias puras o mezclas de dos o más sustancias puras. También, condicionado por la síntesis, pueden contener además productos secundarios de la síntesis de principios activos. Por norma general, el componente A se presenta en una pureza de al menos 70%.

25 Como componente B, la mezcla de acuerdo con la invención contiene ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)succínico (DMPBS) como compuesto de pirazol con efecto inhibidor de la nitrificación. Este compuesto es conocido del estado de la técnica y se describe, por ejemplo, en los documentos WO 96/24566, WO 2011/032904 y WO 2013/121384.

30 Ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)-succínico es frecuentemente una mezcla de isómeros de ácido 2-(3,4-dimetil-1H-pirazol-1-il)-succínico y ácido 2-(2,3-dimetil-1H-pirazol-1-il)-succínico en la relación de preferiblemente aproximadamente 80 : 20. También puede emplearse uno de los compuestos individuales. También es posible emplear sales de este o estos compuestos, por ejemplo sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos o sales de amonio, preferiblemente sales de metales alcalinos.

35 La preparación de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)succínico puede tener lugar mediante procedimientos adecuados arbitrarios que se describen, por ejemplo, de forma general en el documento WO 96/24566. Preferiblemente, la preparación tiene lugar mediante reacción de 3,4-dimetilpirazol con ácido maleico o anhídrido del ácido maleico. Esta reacción se lleva a cabo típicamente en un entorno ácido. Para la preparación de 3,4-dimetilpirazol se puede remitir a Noyce et al., Jour. of Org. Chem. 20, 1955, páginas 1681 a 1682. Además, se puede remitir a los documentos EP-A-0 474 037, DE-A-3 840 342 y EP-A-0 467 707, al igual que también al documento EP-B-1 120 388.

Para la purificación del 3,4-dimetilpirazol se puede remitir al documento DE-A-10 2009 060 150.

40 De manera favorable, la reacción se efectúa a temperaturas de 0 a 150°C, preferiblemente de 50 a 120°C, en particular de 70 a 105°C a presión normal, en ausencia de un disolvente o, preferiblemente, en un disolvente inerte tal como agua, acetonitrilo o dimetilsulfóxido. Otros disolventes adecuados son alcoholes, éteres, cetonas, agua, así como alcanos. También se puede proponer la reacción en un ácido orgánico tal como ácido acético. El producto puede purificarse mediante recristalización, por ejemplo mediante absorción por parte de dietiléter.

45 Anhídrido del ácido maleico se puede disolver en agua y hacer reaccionar para dar ácido maleico. Luego se puede añadir una solución acuosa de 3,4-dimetilpirazol. La reacción puede tener lugar, p. ej., a temperaturas en torno a 100°C, p. ej., 70 a 105°C. Dado que 3,4-dimetilpirazol se tautomeriza bajo las condiciones de reacción en las que se lleva a cabo habitualmente la reacción o bien, mediante la sustitución en el nitrógeno, se neutraliza la tautomería 3,5 del anillo de pirazol, por lo general no se puede evitar disponer de mezclas de isómeros del ácido succínico sustituido obtenido que presentan isómeros estructurales.

50 De manera particularmente preferida, la preparación del ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)succínico tiene lugar mediante reacción de 3,4-dimetilpirazol con ácido maleico, anhídrido del ácido maleico o mezclas de ácido maleico/anhídrido del ácido maleico en ausencia de disolventes o diluyentes orgánicos y subsiguiente cristalización en el producto de reacción así obtenido, en ausencia de disolventes o diluyentes orgánicos.

De acuerdo con la invención, se encontró que el producto se obtiene con un elevado rendimiento y pureza si se renuncia al uso conjunto de disolventes o diluyentes orgánicos en la preparación y la cristalización.

5 En este caso, puede tolerarse la presencia de pequeñas cantidades de disolventes o diluyentes orgánicos en la reacción o cristalización. De acuerdo con la invención, pueden tolerarse hasta 10% en peso, de manera particularmente preferida hasta 5% en peso, en particular hasta 2,5% en peso de disolventes o diluyentes orgánicos, referidos a disolventes o diluyentes no orgánicos empleados en el procedimiento. De manera particularmente preferida, se renuncia por completo a disolventes o diluyentes orgánicos en la reacción y cristalización.

Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en agua como disolvente, y la cristalización tiene lugar en el producto de reacción acuoso.

10 En este caso, pueden hacerse reaccionar soluciones acuosas o pastas de 3,4-dimetilpirazol y/o ácido maleico y/o anhídrido del ácido maleico. De manera particularmente preferida, como soluciones acuosas o pastas se emplean tanto 3,4-dimetilpirazol como (anhídrido del) ácido maleico.

La cristalización tiene lugar preferiblemente mediante enfriamiento del producto de reacción acuoso. En este caso, pueden utilizarse conjuntamente cristales de inoculación con el fin de iniciar la cristalización.

15 El 2-(N-3,4-dimetilpirazol)succínico obtenido después de la cristalización presenta preferiblemente una pureza de al menos 99,7%, de manera particularmente preferida de al menos 99,9%. En este caso, esta pureza se alcanza preferiblemente ya después de la primera cristalización.

Mediante el uso del producto de reacción de 3,4-dimetilpirazol con ácido maleico se puede reducir fuertemente la volatilidad del 3,4-dimetilpirazol.

20 Junto a los componentes A y B, el componente C puede utilizarse opcionalmente de forma conjunta. Preferiblemente, sin embargo, se renuncia al uso del componente C.

La relación ponderal de los componentes A y B se encuentra en el intervalo de 1:1 a 1:6. Preferiblemente el componente A con respecto al componente B está presente en la relación ponderal de 1 : 1,5 a 1 : 5, en particular de 1 : 2 a 1 : 4,5, especialmente de 1 : 2,5 a 1 : 4.

25 De acuerdo con la invención, no es necesario hacer reaccionar químicamente el componente B con el componente A tal como se describe en el documento DE-A-10 2006 015 362. Con ello, las cantidades de los componentes A y B se pueden variar en esencia dentro de un amplio intervalo y ajustar al sector de aplicación respectivo.

Alternativamente, sin embargo también es posible emplear un producto de reacción a base de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)succínico y triamida del ácido fosfórico o triamida del ácido tiofosfórico.

30 La invención se refiere también a un producto de reacción correspondiente. En este caso pueden reaccionar, por ejemplo, uno o varios de los grupos ácido libres del ácido succínico con grupos amida en la triamida fosfórica o triamida del ácido tiofosfórico. Mediante la reacción, se unen covalentemente entre sí ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)succínico y triamida fosfórica o triamida del ácido tiofosfórico. Sin embargo, se prefiere el empleo separado de los componentes A y B.

35 De acuerdo con la invención, se encontró que la combinación de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)succínico con el componente A en fertilizantes con contenido en urea conduce a un inhibidor de la nitrificación eficaz, el cual, junto a las ventajas precedentemente mencionadas, durante el almacenamiento y también después de dispersión en el suelo, presenta una volatilidad reducida o bien una pérdida reducida.

40 Además, el ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)succínico se encontró como un inhibidor de la nitrificación particularmente eficaz con baja volatilidad y escasa toxicidad. Por lo tanto, la presente invención se refiere a la combinación especial de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)succínico con componente A.

45 Se ha acreditado emplear mezclas de componente A, en particular NBPT y ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)succínico con un fertilizante con contenido en urea. Mezclas de fertilizantes de este tipo contienen preferiblemente 100 a 3000 ppm en peso, referido a la urea en el fertilizante, de inhibidor de la nitrificación (0,01 a 0,3% en peso), de manera particularmente preferida, 0,03 a 0,2% en peso de DMPSA, en particular 0,04 a 0,18% en peso de DMPSA.

Las mezclas de fertilizantes con contenido en urea contienen preferiblemente 100 a 800% en peso en ppm, referidas al fertilizante, de componente A (0,01 a 0,08% en peso), de manera particularmente preferida 0,01 a 0,07% en peso, en particular 0,018 a 0,06% en peso del componente A, en particular NBPT.

50 Los componentes A y B se encuentran en el fertilizante en una relación ponderal en el intervalo de 1 : 1 a 1 : 6, preferiblemente de 1 : 1,5 a 1 : 5, en particular de 1 : 2 a 1 : 4,5, especialmente de 1 : 2,5 a 1 : 4.

Debido a su buen efecto a largo plazo, se han acreditado particularmente mezclas de fertilizantes que se preparan según el siguiente método:

- Granulados de fertilizantes se impregnan o revisten con ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)succínico, rociándolos con una solución del inhibidor de la nitrificación y secándolos de nuevo. El método se conoce, por ejemplo, del documento DE-A-41 28 828 al que se hace aquí referencia en todo su contenido. El sellado del granulado impregnado con una cera de parafina, propuesto allí de forma adicional, sobra en general en virtud de la volatilidad esencialmente menor del inhibidor de la nitrificación de acuerdo con la invención.
- El ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)succínico puede añadirse ya también durante la preparación del fertilizante, p. ej., en el mosto.
- En caso necesario, puede tener lugar también un tratamiento del fertilizante mineral con poliácidos tal como se describe en los documentos WO 98/05607/EP-B-0 971 526.
- Habitualmente, los inhibidores de la nitrificación se aplican en el suelo en cantidades de 100 g/ha a 10 kg/ha. De acuerdo con la invención, esta cantidad puede reducirse a 30 g/ha hasta 3 kg/ha.
- La dispersión en formulaciones de fertilizantes líquidas puede tener lugar, p. ej., mediante irrigación de fertilizante con o sin agua en exceso, tal como se describe en el documento DE-C-102 30 593.
- El ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)succínico preparable de manera sencilla a partir de productos de partida económicos, se distingue, en el caso de utilizarlo como inhibidor de la nitrificación, ante todo debido a que inhibe de manera eficaz la nitrificación del nitrógeno del amonio en el suelo a lo largo de un prolongado espacio de tiempo.
- A ello se añade que este compuesto dispone de favorables propiedades toxicológicas, presenta una baja presión de vapor y es absorbido bien en el suelo. Esto tiene como consecuencia de que el ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)succínico no es emitido a la atmósfera mediante sublimación en una cantidad digna de mención, ni es eliminado fácilmente por lavado mediante el agua. Con ello, resultan, por una parte, ventajas económicas tales como una elevada rentabilidad en virtud del efecto de mayor duración del inhibidor de la nitrificación y, por otra, ventajas ecológicas tales como una disminución de la carga del aire (reduce los gases de efecto invernadero) y aguas superficiales y aguas subterráneas. En el suelo, el ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)succínico se difunde con una velocidad similar al nitrato o bien amonio y, por lo tanto, puede actuar de forma óptima.
- Adicionalmente a los componentes A y B puede utilizarse conjuntamente de forma facultativa el componente C.
- El componente C contiene al menos un grupo amino o un compuesto con contenido en un grupo amino sustituido con un punto de ebullición mayor que 100°C. El grupo amino es, p. ej., un grupo amino primario, secundario o terciario, pudiendo estar presentes en el compuesto grupos funcionales y radicales adicionales arbitrarios tales como, p. ej., grupos hidroxilo, halógeno, carboxilo, carbamilo, carbonilo, oxialquilo, mercapto, M-sulfido, sulfoxi, sulfo, fosfo, siloxi, amino, amido, imino, imido, oxiamido, etc. Más adelante se explica con mayor detalle el componente C a modo de ejemplo como amina. Las explicaciones son válidas también en general para el componente C.
- La sustancia activa del componente A presenta solo una estabilidad al almacenamiento limitada. La estabilidad al almacenamiento es tanto menor cuanto mayor sea la temperatura. Por ejemplo, cuando se almacena urea bajo condiciones tropicales, por norma general después de aproximadamente cuatro semanas de almacenamiento se ha descompuesto más del 60% de la sustancia activa. Para la comercialización de la urea estabilizada con la sustancia activa es, sin embargo, muchas veces inevitable aplicar la sustancia activa sobre urea y almacenar el fertilizante tratado hasta su dispersión.
- De acuerdo con la invención, se encontró que la sustancia activa aplicada sobre urea del componente A presenta a menudo una estabilidad al almacenamiento claramente más elevada (al menos 2-3 meses) cuando se emplea en combinación con al menos una amina con un punto de ebullición mayor que 100°C como componente C. La amina del componente C presenta en este caso preferiblemente un punto de ebullición mayor que 150°C, de manera particularmente preferida mayor que 200°C a la presión ambiental (1 bar). En este caso, se puede tratar de aminas o poliaminas primarias, secundarias o terciarias que portan varios de estos grupos amino. Preferiblemente, como aminas se emplean aminas secundarias y/o terciarias. De manera particularmente preferida, se emplean aminas terciarias que también pueden presentarse en forma polimérica. Preferiblemente, se emplean aquellas aminas que no pasan a formar parte de reacción química alguna con la sustancia activa del componente A o un disolvente del componente C eventualmente utilizado conjuntamente. Por ejemplo, las aminas del componente C se eligen de metildietanolamina, tetrahidroxipropiletildiamina, trimetilaminoetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexandiamina, N,N',N''-tris(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina, 2,2'-dimorfolinildietiléter o mezclas de los mismos.
- El componente C se emplea en una cantidad suficiente para el aumento de la estabilidad al almacenamiento de la sustancia activa del componente A sobre fertilizantes con contenido en urea. Preferiblemente, el componente C debería emplearse en al menos la cantidad 0,2 veces molar del componente A, de manera particularmente preferida en la cantidad de 0,5 a 3 veces molar, en particular en la cantidad de 1 a 2 veces molar.
- Aminas con un elevado punto de ebullición son ventajosas en la aplicación, también por motivos del olor, así como de la protección frente a la explosión.

Sorprendentemente, amidas tales como, por ejemplo, N-metilpirrolidona (NMP), no presentan efecto estabilizante alguno.

5 El efecto estabilizante es en este caso independiente de un uso conjunto de un disolvente. La adición de amina muestra, tanto en el caso de utilizar NMP como también en el caso de utilizar alquiliendoles tales como 1,2-propanodiol como disolvente, un efecto estabilizante.

Mediante la adición de coadyuvantes poliméricos se puede continuar reforzando además de ello el efecto estabilizante.

10 Las mezclas de acuerdo con la invención pueden contener solo el componente A, B y, preferiblemente, también C. En este caso, el componente C puede servir eventualmente como disolvente para el componente A, de modo que resulta una composición líquida o fácilmente fundible. También pueden emplearse mezclas sólidas de los componentes A, B y eventualmente C, al igual que también mezclas en forma de emulsión o dispersión.

15 De acuerdo con una forma de realización de la invención, la mezcla puede contener, además, un disolvente para las triamidas del ácido (tio)fosfórico como componente D. En este caso, pueden emplearse todos los disolventes adecuados. Como disolventes entran en consideración, en general, aquellos compuestos que son polares y, con ello, presentan una capacidad de disolución suficiente para el componente A. Preferiblemente, deberían presentar un punto de ebullición suficientemente elevado, de modo que en el caso de la aplicación no se tenga que contar con una evaporación de grandes cantidades de disolvente. Ejemplos de disolventes adecuados son alcoholes, aminas, derivados del ácido carboxílico tales como ésteres, amidas, derivados de urea, compuestos halogenados, compuestos aromáticos sustituidos y mezclas de los mismos. Disolventes adecuados se describen, por ejemplo, en el documento EP-A-1 820 788. Disolventes adecuados pueden ser agua, alcoholes, glicoles, al igual que también NMP o ftalato de dimetilo. Ejemplos de formulaciones líquidas adecuadas se encuentran en el documento WO 07/22568. Allí se describen disolventes a base de glicoles o derivados de glicol. Ejemplos de glicoles adecuados son propilenglicol y dipropilenglicol. Los glicoles pueden describirse, en general, como alquilen C2-10-dioles en posición terminal. Ejemplos de glicoles adicionales son neopentilglicol, pinacol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, isobutenglicol, 2,3-dimetil-1,3-propanodiol, 1,3-difenil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,3-butanodiol. Ejemplos de glicoles cíclicos son 1,4-ciclohexanodimetanol y p-xililenglicol. Ejemplos de poliglicoles son polietilenglicol y polipropilenglicoles. Derivados adecuados pueden ser ésteres tales como estearatos o caprilatos. Por ejemplo, pueden emplearse también glicerol o éster de glicerol. Otros disolventes adicionales adecuados pueden ser amidas líquidas, 2-pirrolidona y N-alquil-2-pirrolidonas tales como NMP. Un disolvente preferido es ftalato de dimetilo. Preferiblemente, no se emplea disolvente de este tipo alguno.

20 Alternativamente, pueden utilizarse también formulaciones sólidas que, además de la mezcla pueden contener sustancias aditivas tales como cargas, aglutinantes o coadyuvantes de granulación tales como greda, yeso, dióxido de silicio o caolinita. Mezclas de acuerdo con la invención pueden comprender, junto a los componentes A y B, también al mismo tiempo disolventes o mezclas de disolventes y sustancias aditivas, así como pueden presentarse en forma de suspensión.

25 De acuerdo con la invención como componente adicional E pueden estar contenidos en las mezclas polímeros en forma disuelta o dispersada. En este caso, se prefieren aquellos polímeros que no pasan a formar parte de reacciones químicas algunas con los componentes A y B. Los polímeros pueden presentarse en solución, emulsión o en forma dispersada. Preferiblemente, se emplean polímeros solubles que presentan preferiblemente una media numérica del peso molecular de al menos 5000. Polímeros adecuados pueden derivarse de monómeros vinílicos, por ejemplo de estirenos o (met)acrilatos o acrilonitrilo. Por ejemplo, pueden emplearse poliestirenos solubles, polímeros de poliestireno-acrilonitrilo solubles o también aquellos polímeros con contenido en cauchos de injerto. Además, pueden emplearse, por ejemplo, poliésteres o polialquilenglicoles. La estabilización de los inhibidores de la ureasa del componente A se mejora de nuevo mediante la adición de los polímeros. También pueden emplearse para la liberación retardada de la mezcla a modo de una "liberación controlada". Los componentes están contenidos en la mezcla preferiblemente en las siguientes cantidades.

30 La proporción de la amina del componente C en la mezcla de acuerdo con la invención asciende, en la medida en que esté contenida, preferiblemente a 1 hasta 50% en peso, de manera particularmente preferida a 2 hasta 40%, en particular a 3 hasta 35% en peso. En la medida en que se utilice conjuntamente un disolvente como componente D, la proporción del disolvente en la mezcla asciende preferiblemente a 10 hasta 94% en peso, de manera particularmente preferida a 20 hasta 88% en peso, en particular a 30 hasta 82% en peso. La cantidad del componente polimérico E opcional asciende preferiblemente a 0 hasta 70% en peso, de manera particularmente preferida a 0 hasta 50% en peso, en particular a 0 hasta 25% en peso. En el caso de la presencia del componente E, la cantidad asciende preferiblemente a 0,5 hasta 70% en peso, de manera particularmente preferida a 1 hasta 50% en peso, en particular a 2 hasta 25% en peso. La cantidad total de los componentes A, B y, eventualmente, C, D y E resulta en este caso 100% en peso.

35 Las mezclas de acuerdo con la invención pueden prepararse mediante simple mezcladura de los componentes A, B y, eventualmente C a E. En este caso, la mezcladura puede llevarse a cabo también a temperatura elevada de, p. ej., 30 a 60°C. La secuencia de la adición de los distintos componentes es en este caso arbitraria. En el caso de

utilizar conjuntamente un disolvente, típicamente se disuelven en el disolvente primeramente los componentes A y B y, eventualmente, C y, a continuación, se incorpora el polímero del componente E. En la medida en que sea necesario un calentamiento de las mezclas durante la preparación, se añade preferiblemente por último el componente A.

- 5 Las mezclas de acuerdo con la invención se emplean como aditivo o agente de revestimiento para fertilizantes nitrogenados con contenido en urea.

Como aditivo pueden dispersarse en este caso antes, después o conjuntamente con un fertilizante nitrogenado con contenido en urea. En este caso, la mezcla de acuerdo con la invención puede dosificarse por separado del fertilizante nitrogenado con contenido en urea. Con mayor frecuencia, la mezcla de acuerdo con la invención se incorpora en el fertilizante nitrogenado con contenido en urea, por ejemplo en una masa fundida, o se aplica como agente de revestimiento sobre el fertilizante nitrogenado con contenido en urea. En el caso del uso conjunto como aditivo para fertilizantes nitrogenados con contenido en urea, las mezclas de acuerdo con la invención se emplean preferiblemente en una cantidad de 0,001 a 0,5% en peso, referido al peso de la urea en el fertilizante nitrogenado y a los componentes A y B en las mezclas.

- 15 Paralelamente a la mejora del aprovechamiento de nitrógeno de los fertilizantes con contenido en urea, minerales y orgánicos, mediante el uso de estos agentes se consigue que se produzca un aumento parcial considerable de las cosechas o bien de la producción de biomasa de plantas de cultivo.

De igual manera, las mezclas de acuerdo con la invención pueden añadirse a fertilizantes orgánicos tales como, por ejemplo, abono (semi)líquido ya durante el almacenamiento, con el fin de evitar de este modo pérdidas de nitrógeno-sustancias nutricias como consecuencia de una transformación frenada de las distintas formas de nitrógeno en compuestos nitrogenados gaseosos y, por consiguiente, volátiles y cooperar con ello al mismo tiempo a reducir la carga de amoníaco en los establos. Además, las mezclas de acuerdo con la invención pueden emplearse en restos de cosechas y superficies de pastos para la reducción de pérdidas de nitrógeno gaseosas y para reducir las separaciones por lavado de nitratos.

- 25 Las mezclas de acuerdo con la invención pueden presentar una eficacia biológica inesperadamente elevada y pueden conducir a tasas de aumento de la cosecha extraordinariamente elevadas.

En este caso, es indiferente si los agentes de acuerdo con la invención sean incorporados en el fertilizante, p. ej., incorporados por fusión, o bien sean aplicados sobre la superficie del fertilizante o bien separados de la dispersión del fertilizante en forma de, por ejemplo, un concentrado (en suspensión), una solución o una formulación.

- 30 De acuerdo con la invención, se prefiere particularmente utilizar las mezclas de acuerdo con la invención como agentes de revestimiento para fertilizantes nitrogenados con contenido en urea.

La invención se refiere también a un fertilizante con un contenido en urea que contiene una mezcla tal como se ha descrito precedentemente, en una cantidad tal que el contenido total de los componentes A y B, referido a la urea contenida, ascienda a 0,02 hasta 0,38% en peso. El contenido de los componentes A y B, referido a la urea contenida, asciende de manera particularmente preferida a 0,04 hasta 0,27% en peso, en particular a 0,058 hasta 0,24% en peso. En este caso, en el fertilizante con contenido en urea la mezcla se aplica preferiblemente sobre la superficie del fertilizante con contenido en urea.

Por un fertilizante con contenido en urea se ha de entender, en principio, urea propiamente dicha. Ésta tiene en una calidad de fertilizante habitual en el comercio una pureza de al menos 90 % y puede presentarse, por ejemplo, de forma cristalina, granulada, compactada, en forma de pellas o molida. Junto a ello, también deben estar comprendidas mezclas de urea con uno o varios de otros fertilizantes nitrogenados adicionales tales como sulfato de amonio, nitrato de amonio, cloruro de amonio, cianamida, diciandiamida (DCD) o nitrato de calcio, así como fertilizantes a largo plazo, por ejemplo condensados de urea-formaldehído, urea-acetaldehído o urea-glioxal. Además, están también comprendidos fertilizantes de varias sustancias nutricias con contenido en urea, los cuales, junto a nitrógeno, contienen además, al menos otra sustancia nutricia tal como fósforo, potasio, magnesio, calcio o azufre. Junto a ello, también pueden estar contenidos los oligoelementos boro, hierro, cobre, zinc, manganeso o molibdeno. Fertilizantes de varias sustancias nutricias con contenido en nitrógeno de este tipo pueden presentarse asimismo en forma granulada, compactada, en forma de pellas, molida o como mezcla de cristales. Además, están comprendidos también fertilizantes con contenido en urea líquidos tal como solución de nitrato de amonio-urea, o también abono (semi)líquido, estiércol líquido y restos de la fermentación de la generación de biogás. Los fertilizantes con contenido en urea pueden contener, además, todavía una o varias de otras sustancias activas tales como, por ejemplo, inhibidores de la nitrificación, herbicidas, fungicidas, insecticidas, reguladores del crecimiento, hormonas, feromonas u otros agentes fitoprotectores o coadyuvantes del suelo en cantidades de 0,01 a 20% en peso.

- 55 Los fertilizantes de acuerdo con la invención se pueden obtener debido a que las mezclas de acuerdo con la invención se combinan, en forma líquida o también en forma sólida, con el fertilizante con contenido en urea o bien se incorporan por granulación, compactación o en forma de pellas, añadiéndose a una mezcla de fertilizantes correspondiente o bien a un mosto o masa fundida. De manera particularmente preferida, las mezclas de acuerdo

con la invención se aplican en la superficie sobre granulados, productos compactados o pellas ya acabados de los fertilizantes con contenido en urea, por ejemplo mediante rociado, pulverización o impregnación. Esto puede tener lugar también bajo el empleo de otros coadyuvantes tales como inductores de la adherencia o materiales de recubrimientos. Aparatos adecuados para llevar a cabo esta aplicación son, por ejemplo, platos, tambores, mezcladores o conjuntos de aparatos de lecho fluido, pero la aplicación puede también tener lugar en cintas transportadoras o bien sus puntos de descarga o mediante transportadores de sólidos neumáticos. Asimismo, es posible un subsiguiente tratamiento con agentes anti-apelmazantes y/o agentes anti-desprendimiento de polvo. Los fertilizantes o mezclas de acuerdo con la invención se utilizan en el caso del abono con fertilizantes con contenido en urea. Preferiblemente, la aplicación tiene lugar en una superficie agrícola o utilizada como jardín.

10 La invención se explica con mayor detalle mediante los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, significan

NBPT triamida del ácido N-(n-butil)-tiofosfórico = inhibidor de la ureasa UI

DMPBS ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)succínico = inhibidor de la nitrificación NI

15 Ejemplos

A. Ejemplos de preparación para ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)succínico (DMPBS)

Ejemplo 1

20 9,6 g de 3,4-dimetilpirazol (0,1 mol) y 9,8 g de anhídrido del ácido maleico (0,1 mol) se calentaron hasta 100 °C en 50 ml de ácido acético al 50%. Después de 16 h, se concentró por evaporación a sequedad. Al recoger el residuo en dietiléter, precipita el producto (ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)succínico) puro y se separa por filtración: cristales blancos en un rendimiento de 92%. En el espectro de RMN se pueden reconocer varias señales de metilo, lo cual concuerda con la supresión de la tautomería 3,5 por la sustitución en el nitrógeno.

Ejemplo 2: Preparación a escala de 200 kg

25 Como materiales de partida para los ensayos se emplearon anhídrido del ácido maleico de CVM con una pureza superior a 99,5 % y una solución acuosa al 80 % de 3,4-dimetilpirazol (3,4-DMP) de BASF SE. De acuerdo con el espectro de RMN, la solución empleada del 3,4-DMP contenía aprox. 2 % de impurezas no caracterizadas con mayor detalle.

Los ensayos se llevaron a cabo primeramente en un recipiente de reacción de 20 L que fue reemplazado en ensayos posteriores por un recipiente de reacción de 25 L.

30 En el primer ensayo se dispusieron 41,608 moles de anhídrido del ácido maleico y se disolvieron en 11 litros de agua destilada. Con ello, la temperatura aumentó en torno a 10 °C. A continuación, se añadieron 41,608 moles de solución de 3,4-dimetilpirazol al 80 %, aumentando la temperatura en otros 12 °C. Después de finalizada la adición, la mezcla de reacción se calentó hasta una temperatura interna de 100 °C. Al alcanzarse esta temperatura, la mezcla de reacción se agitó durante 24 horas a 100 °C y, a continuación, se dejó enfriar. Después de enfriar la mezcla de reacción hasta 90 °C, se tomó una muestra para el control de la reacción por espectroscopía RMN y la mezcla de reacción se inoculó a continuación con 1 g de producto (cristales de ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)succínico). A esta temperatura todavía no se inició cristalización alguna, pero los cristales añadidos tampoco se disolvieron. Durante el enfriamiento ulterior, a partir de aproximadamente 85 °C se inició lentamente la cristalización. La cristalización de la cantidad principal del producto se inició solo un poco por debajo de 80 °C bajo aumento de la temperatura. La mezcla de reacción se dejó enfriar durante la noche bajo agitación para la cristalización completa. El sólido precipitado se separó por filtración a través de tres embudos de filtro de vidrio G3 de 8 L mediante frasco de aspiración y bomba de membrana en vacío, se lavó con en total 8 litros de agua destilada y, a continuación, se secó en vacío a una temperatura del baño de 60 °C. El producto seco, así obtenido, se añadió a un recipiente, se mezcló bien a fondo y una muestra de ello se examinó mediante espectroscopía de RMN. En los siguientes ensayos, en lugar del agua destilada se empleó una cantidad correspondiente de los filtrados reunidos como medio de reacción. La cantidad en exceso de los filtrados reunidos se desechó.

50 El control de la reacción por espectroscopía de RMN después de 24 horas proporcionó una conversión relativamente constante de aproximadamente 92 % con una relación de isómeros (ácido 2-(3,4-dimetil-1H-pirazol-1-il)succínico/ácido 2-(2,3-dimetil-1H-pirazol-1-il)succínico) P1/P2 en torno a 3,3. Solo al comienzo del ensayo en serie, la relación se encontraba en un valor ligeramente superior. Sin embargo, esto era también de esperar, dado que con el empleo del filtrado, en lugar del agua destilada como medio de reacción se incorporó una cantidad mayor de P2 (la relación P1/P2 se encuentra en los filtrados en aproximadamente 1,0) en los ensayos subsiguientes.

La composición de la mezcla de reacción después de un tiempo de reacción de 24 horas alcanzó, ya después de algunos ensayos, valores constantes. Asimismo, la composición de los productos aislados de los distintos ensayos

divergía solo ligeramente entre sí.

5 Los sólidos obtenidos por término medio con un rendimiento de 90,22 % poseían una pureza de 99,9 % y, por término medio, una relación de isómeros de 4,0 (ácido 2-(3,4-dimetil-1H-pirazol-1-il)succínico a ácido 2-(2,3-dimetil-1H-pirazol-1-il)succínico)). Impurezas de 3,4-DMP, ácido maleico y ácido rac-málico no se podían detectar o solo se podían detectar en trazas (< 0,1%) en los espectros de 1H-RMN.

B. Ejemplos de aplicación

10 Se llevaron a cabo ensayos de rastreo con el fin de evaluar el efecto de DMPSA y NBPT en el caso de la inhibición de la ureasa y la inhibición de la nitrificación y para encontrar cantidades de partida adecuadas. Para ello, servía un diseño del ensayo bifactorial, incluida una muestra de control no abonada. Para el inhibidor de la ureasa NBPT y para el inhibidor de la nitrificación DMPSA se emplearon en cada caso 0 %, 33 %, 66 % y 100 % de las cantidades de aplicación aconsejadas para los compuestos individuales en el caso de un uso único (en este Ejemplo, 0,6 g de NBPT por kg de urea o bien 3,6 g de DMPSA por kg de urea), de modo que resultaron 16 ensayos (0 % - 0 % a 100 % - 100 %) junto a la muestra de control no abonada.

15 Fertilizante de urea se dispersó en una cantidad de 200 kg de nitrógeno por ha, correspondientes a 0,51 mg de urea-nitrógeno por g de suelo. Como suelo se empleó lodo de Filder con un valor del pH de 6,8. Los ensayos de incubación se llevaron a cabo a 20 °C. En el caso del examen de gases traza se condujo aire de aportación primeramente a través de una muestra de gas, acto seguido a través de un frasco de vidrio de 250 ml de capacidad con 150 g de suelo, a continuación a través de una muestra de gas para el aire de escape y a través de una trampa de ácido con el fin de determinar, por ejemplo, los contenidos en amoníaco. Para la medición de nitrógeno, se incubaron aproximadamente 20 g de suelo, para la medición de la urea, aproximadamente 5 g de suelo.

20 Los datos de porcentaje de las sustancias activas se refieren a la cantidad de aplicación habitual cuando solo se emplea uno de los componentes (NI o UI).

1. Resultados - Amonio

% de urea aplicada (13 mg de N)

25 Se llevó a cabo una determinación durante 28 días después de la aplicación de la urea, en donde la recuperación porcentual se indica en forma de amonio

		UI			
Días tras aplic.	28	0	1/3	2/3	1
NI	0	1	9	21	28
	1/3	62	66	67	70
	2/3	63	66	66	66
	1	69	68	68	80

De los resultados se desprende que 33 % de DMPSA son suficientes con el fin de inhibir la nitrificación durante todo el ensayo. NBPT no tenía después de 28 días influencia complementaria alguna.

30 2. Resultado – Nitrato

% de urea aplicada (13 mg de N)

5 días después de la aplicación:

		UI				
		0	1/3	2/3	1	
Días tras aplic.	5					
	0	16	10	11	11	
	1/3	4	6	6	6	
	2/3	5	6	5	6	
	1	6	5	5	5	

28 días después de la aplicación:

		UI				
		0	1/3	2/3	1	
Días tras aplic.	28					
	0	57	58	64	52	
	1/3	20	15	14	15	
	2/3	17	17	14	16	
	1	14	19	14	20	

5 De los resultados se desprende que 33 % de DMPSA son suficientes con el fin de inhibir la nitrificación durante todo el espacio de tiempo.

3. Resultados – Emisión de amoníaco

% de urea aplicada (77 mg de N)

4 días después de la aplicación:

		UI				
		0	1/3	2/3	1	
Días tras aplic.	4					
	0	0.3	0.3	0.1	0.0	
	1/3	0.6	0.0	0.0	0.0	
	2/3	0.9	0.0	0.1	0.2	
	1	0.7	0.0	0.0	0.4	

10 9 días después de la aplicación:

		UI				
		0	1/3	2/3	1	
Días tras aplic.	9					
	0	1.3	1.1	0.2	0.0	
	1/3	3.7	1.1	0.2	0.0	
	2/3	2.4	1.2	0.2	0.0	
	1	2.2	0.8	0.2	0.0	

De los resultados se desprende que con una proporción creciente de NBPT se pueden reducir las pérdidas de amoníaco. Ya a 66 % de NBPT se manifestó una disminución digna de mención y casi completa de las emisiones de

amoníaco, en particular a los 9 días después de la aplicación.

La adición de DMPSA permite aumentar las emisiones de amoníaco.

Mediante la adición de NBPT, pudo evitarse el aumento de la emisión de amoníaco por parte del inhibidor de la nitrificación.

5 4. Resultados – Gas hilarante

77 mg de N aplicado

Resultados – N₂O-N acumulativo

Días tras aplic.	U10_N				U11_N				U12_N				U13_N			
	U10_N0	U10_N1	U10_N2	U10_N3	U11_N0	U11_N1	U11_N2	U11_N3	U12_N0	U12_N1	U12_N2	U12_N3	U13_N0	U13_N1	U13_N2	U13_N3
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.5	0	0	0	0	0	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	1
1	1	3	1	1	2	2	2	3	1	1	2	1	2	1	2	4
2	4	3	1	1	3	4	2	3	2	2	2	1	7	1	4	8
3	10	4	2	1	4	5	2	4	3	2	2	1	10	1	5	11
4	17	4	2	2	5	5	2	4	3	2	2	1	11	1	5	13
5	23	4	2	2	7	5	2	4	4	2	2	1	12	1	6	14
6	45	5	2	2	16	8	3	5	8	5	3	2	13	2	8	18
8	59	6	3	3	32	11	5	5	16	4	3	3	20	3	8	20
10	83	5	3	2	48	11	5	5	36	4	3	5	31	4	10	23
12	115	5	3	3	75	13	5	5	67	4	3	4	52	3	10	23
14	141	6	3	3	122	14	6	7	125	5	2	5	90	4	13	25
17	152	6	3	3	144	15	6	7	145	5	2	5	99	4	14	26
18	172	5	1	2	179	15	4	6	190	4	3	5	125	7	13	28
20	211	5	2	2	203	12	2	4	215	2	1	3	141	4	11	26
22	264	7	3	2	238	13	2	3	249	4	3	6	155	7	12	26
24	320	7	4	3	343	12	3	6	312	9	6	11	174	7	12	28
28	371	8	6	4	497	12	2	6	397	13	5	12	194	7	13	29
% de aplic.	0.48	0.01	0.01	0.00	0.65	0.02	0.00	0.01	0.52	0.02	0.01	0.02	0.25	0.01	0.01	0.04

De los resultados se desprende que ya 33 % de DMPSA reducen drásticamente las emisiones de gas hilarante.

10 De los resultados se desprende, en conjunto, que la combinación de 33 % de la cantidad habitual de DMPSA con 66 a 100 % de la cantidad habitual de NBPT conduce a un efecto óptimo. La nitrificación ha sido inhibida suficientemente, las pérdidas de gas hilarante y las pérdidas de amoníaco se han reducido fuertemente y la urea se estabiliza durante más tiempo.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla para el tratamiento de fertilizantes con contenido en urea, que contiene
- a) al menos una triamida del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (I) y/o diamida del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (II)
- 5 $R^1R^2N-P(X)(NH_2)_2$ (I)
 $R^1O-P(X)(NH_2)_2$ (II)
- con los significados
- X oxígeno o azufre,
- 10 R^1 y R^2 , independientemente uno de otro, hidrógeno, 2-nitrofenilo, alquilo C_{1-10} , cicloalquilo C_{3-10} , heterocicloalquilo C_{3-10} , arilo C_{6-10} , heteroarilo C_{6-10} o diaminocarbonilo, en cada caso sustituido o no sustituido, en donde R^1 y R^2 , junto con el átomo de nitrógeno que les une, pueden formar también un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros, saturado o insaturado, que eventualmente puede contener también uno o dos heteroátomos adicionales, elegidos del grupo consistente en nitrógeno, oxígeno y azufre, como componente A,
- 15 b) ácido 2-(N-3,4-dimetilpirazol)-succínico, que puede estar presente también en forma de sal, como componente B,
- en donde los componentes A y B están presentes en una relación ponderal en el intervalo de 1:1 a 1:6.
2. Mezcla según la reivindicación 1, caracterizada por que como triamida del ácido (tio)fosfórico de la fórmula general (I) se emplean triamidas del ácido N-alquiltiofosfórico con los significados $X = S$ y $R^2 = H$ y/o triamidas del ácido N-alquifosfórico con los significados $X = O$ y $R^2 = H$.
- 20 3. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que
- c) contiene al menos un compuesto con contenido en un grupo amino o un grupo amino sustituido con un punto de ebullición de más de 100 °C, elegido de metildietanolamina, tetrahidroxipropiletildiamina, trimetilaminoetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexandiamina, N,N',N'-tris(dimetilaminopropil)-hexahidrotiazina, 2,2'-dimorfolinildietiléter o mezclas de los mismos, como componente C en al menos la
- 25 cantidad 0,2 veces molar del componente A.
4. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene, además, un disolvente para las triamidas del ácido (tio)fosfórico como componente D y/o que contiene, además, un polímero en forma disuelta o dispersada como componente E.
- 30 5. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que los componentes A y B están presentes en una relación ponderal de 1 : 1,5 a 1 : 5, en particular de 1 : 2 a 1 : 4,5.
6. Mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que como componente A se emplea triamida del ácido N-(n-butil)tiofosfórico.
- 35 7. Uso de una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6, como aditivo y agente de revestimiento para fertilizantes nitrogenados con contenido en urea.
8. Uso según la reivindicación 7, caracterizado por que la mezcla se dispersa en forma de una formulación, una solución o una dispersión, de manera separada o simultáneamente con el fertilizante, o se incorpora en el fertilizante o se aplica sobre el fertilizante.
- 40 9. Uso de una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6, para reducir las pérdidas de nitrógeno en fertilizantes orgánicos, así como de restos de cosechas y superficies de pastos o durante el almacenamiento o durante el almacenamiento de abono (semi)líquido y para disminuir la carga de amoníaco en establos.
10. Fertilizante con contenido en urea que contiene una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6 en una cantidad tal que el contenido total de los componentes A y B, referido a la urea contenida, asciende a 0,02 hasta 0,38% en peso.
- 45 11. Fertilizante con contenido en urea según la reivindicación 10, caracterizado por que la mezcla se aplica sobre la superficie del fertilizante con contenido en urea.
12. Fertilizante con contenido en urea según la reivindicación 10 u 11, caracterizado por que el contenido total de los componentes A y B, referido a la urea contenida, a 0,04 hasta 0,27% en peso.